

## **Recherche d'hétérosides flavoniques dans quelques groupes de Dicotylédones. Diosmoside, Linaroside, Hespéridoside et Lutéoloside : répartition et applications taxinomiques**

V. PLOUVIER

**Résumé** : Huit flavonosides ont été isolés de 35 plantes rangées dans des familles diverses : diosmoside de 15 espèces (3 *Salicaceae*, 2 *Umbelliferae*, 6 *Campanulaceae*...), linaroside de 8 espèces (3 *Thymelaeaceae*, 3 *Polemoniaceae*...), hespéridoside (2 *Calycanthaceae*), lutéoloside (2 *Campanulaceae*...), hypéroside (*Ferulago*), rutoside (*Prunus*, *Purshia*, *Meliosma*), swertiajaponine (*Scabiosa*), swertisine (*Dipsacus*). Répartition et applications taxinomiques des quatre premiers. L'eximine a été isolée de *Protea compacta*.

**Summary** : Eight flavonoid glycosides have been isolated from 35 plants distributed in a variety of families : diosmin from 15 species (3 *Salicaceae*, 2 *Umbelliferae*, 6 *Campanulaceae*...), linarin from 8 species (3 *Thymelaeaceae*, 3 *Polemoniaceae*...), hesperidin (2 *Calycanthaceae*), luteoloside (2 *Campanulaceae*...), hyperin (*Ferulago*), rutin (*Prunus*, *Purshia*, *Meliosma*), swertiajaponin (*Scabiosa*), swertisin (*Dipsacus*). Distribution and taxonomic data on the first four glycosides. Eximin has been isolated from *Protea compacta*.

*Victor Plouvier, Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris, France.*

### **RECHERCHE DE FLAVONOSIDES**

Cette première partie présente les résultats obtenus par la recherche d'hétérosides flavoniques dans quelques groupes botaniques ; elle apporte des compléments aux données déjà acquises figurant dans d'autres notes.

L'extraction est effectuée par épuisement du matériel végétal sec par l'acétone (Soxhlet). Les composés majeurs peu solubles tels que le diosmoside (diosmine) (I : R<sub>1</sub> = rutinose, R<sub>2</sub> = OH, R<sub>3</sub> = OMe), le linaroside (linarine) (I : R<sub>1</sub> = rutinose, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = OMe), l'hespéridoside (hespéridine) (dihydro-2,3 diosmoside) sont recherchés dans le dépôt laissé par la liqueur acétonique. Après distillation de celle-ci, l'extrait résiduel est traité par l'eau chaude, la solution obtenue est agitée à l'éther puis abandonnée en vue de la cristallisation des hétérosides plus solubles. Le diosmoside et le linaroside ont été purifiés par traitement des dépôts par la soude diluée, puis addition d'acide acétique au filtrat.

Les composés isolés ont été identifiés par leur spectre dans l'infrarouge. Dans quelques cas, la structure a été établie par des méthodes physiques : les spectres de masse et de R.M.N. (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) ont été effectués et interprétés par J.-P. BROUARD et M.-T. MARTIN (Muséum).

Pour le diosmoside et le linaroside, les rendements sont faibles, presque tous inférieurs à 0,1 pour

100 g sec. Des composés obtenus en trop faible quantité n'ont pas pu être identifiés. Notons que la méthode chromatographique déjà décrite avec révélation par  $\text{FeCl}_3$  et utilisée pour le lutéoloside (PLOUVIER, 1975, 1978) ne permet pas de déceler le diosmoside, le linaroside et l'hespéridoside.

Les plantes examinées appartiennent à 18 familles de Dicotylédones classées ci-dessous selon ENGLER (1964). La recherche porte sur les feuilles ou tiges vertes feuillées, récoltées pendant l'été, pour la plupart dans les collections du Muséum de Paris.

SALICACEAE. — Le diosmoside a été isolé de *Salix caprea* L. (Saule Marsault), *S. incana* Schrank (*S. elaeagnos* Scop.) (feuilles même jaunies, chatons) et *S. repens* L. Il avait déjà été signalé dans *S. nigricans* Sm. (*S. myrsinifolia* Salisb.) (PLOUVIER, 1966b). Les résultats ont été négatifs avec 12 autres *Salix* et 10 *Populus*. Le *P. tomentosa* Carr. a fourni, après défécation plombique, le salicoside et l'acétylpopuloside, ce dernier identifié par comparaison avec le même composé isolé de *Populus tremula* L. par CHARAUX & RABATÉ (1942).

PROTEACEAE. — Pour les flavonosides, résultats négatifs avec 10 espèces des genres *Protea*, *Leucospermum*, *Leucadendron*, *Grevillea*, *Banksia*. Sur 5 *Protea* examinés, seul *P. compacta* R. Br. a fourni une cristallisation en liqueur aqueuse saturée d'éther (rdt 0,6 %). Étudiée par les méthodes spectrales, celle-ci a été identifiée à l'eximine ou  $\beta$ -D-glucopyranoside *p*-hydroxyphényl-4 benzoate-6,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  qui est un composé voisin du populoside et du saliréposide rencontré une seule fois chez les végétaux, dans un *Protea* voisin, *P. eximia* Salisb. ex Knight (PEROLD et al., 1979).

CALYCANTHACEAE. — L'hespéridoside a été isolé de *Sinocalycanthus chinensis* Cheng & S. Y. Chang (*Calycanthus chinensis* Cheng & S. Y. Chang) (septembre, 0,35 %) et d'*Idiospermum australiense* S. T. Blake (*C. australiensis* Diels) (juillet, 1,1 %) ; les rameaux de ces deux espèces en ont également fourni. Sa présence était déjà connue chez *C. floridus* L. (Arbre aux Anémones), *C. occidentalis* Hook. & Arn. (PLOUVIER, 1966b) et *C. laevigatus* Willd. (PLOUVIER, 1967b) qui sont originaires d'Amérique boréale.

CRUCIFERAE. — La présence de diosmoside dans le *Capsella bursa-pastoris* (OESTERLE & WANDER, 1925) m'a incité à le rechercher dans des plantes voisines. Vingt espèces ont été examinées dans les genres *Isatis*, *Erysimum*, *Hesperis*, *Cheiranthus*, *Matthiola*, *Barbarea*, *Arabis*, *Aubrietia*, *Alyssum*, *Iberis*, *Lepidium*, *Diplotaxis*, *Brassica*, *Cochlearia*, *Camelina*, *Aethionema*. Les résultats ont été négatifs ; le *Capsella* lui-même a fourni très peu de diosmoside.

ROSACEAE. — Le rutoside a été isolé de *Prunus prostrata* Labill. (juillet, 0,14 %) et *Purshia tridentata* (Pursh) DC. (août, 0,13 %). Très répandu chez les végétaux, le rutoside a déjà été rencontré dans quelques *Prunus*. Le *P. prostrata* a fourni de l'acide cyanhydrique libéré par hydrolyse de l'amygdonitrile-glucoside.

RUTACEAE. — Le diosmoside a été isolé de *Ptelea baldwinii* Torr. & Gray. Sa présence était déjà connue chez 4 autres *Ptelea* (PLOUVIER, 1966b).

SABIACEAE. — Le rutoside a été isolé de *Meliosma pendens* Rehd. & E. H. Wils. (juin, 0,08 %). Arbuste originaire de Chine, rare dans les collections.

THYMELAEACEAE. — Le linaroside a été isolé de *Daphne mezereum* L., *D. pontica* L. et *D. retusa* Hemsl. Il avait déjà été rencontré chez *D. laureola* L. (PLOUVIER, 1967a).

LYTHRACEAE, ONAGRACEAE. — J'ai déjà isolé le diosmoside de *Lythrum salicaria* L. (Salicaire) (PLOUVIER, 1967a). Ce même résultat a été obtenu avec des échantillons de 3 provenances différentes, confirmation jugée utile parce que PARIS ne mentionne pas la présence de ce composé dans son étude des flavonoïdes de la Salicaire (1967). Les résultats ont été négatifs avec *Lythrum hyssopifolium* L., 4 autres *Lythraceae* et 10 *Onagraceae*. Le *Jussiaea grandiflora* Ruiz & Pav. a fourni de l'acide ellagique.

UMBELLIFERAE. — Le diosmoside a été isolé de *Ferula communis* L., *F. tingitana* L., *Seseli gummiferum* Pall. (tiges). Il avait déjà été signalé chez *F. glauca* L. et *Seseli gummiferum* (feuilles) (PLOUVIER, 1967a).

L'hypéroside ou quercétol-3 galactoside a été isolé de *Ferulago campestris* (Besser) Grec (*Ferula ferulago* L.) (juillet, 0,2 % ; novembre, 0,05 %). Structure vérifiée par les méthodes spectrales. Ce composé courant avait déjà été rencontré chez *Pastinaca sativa* L. (Panais) rangé comme *Ferulago* dans la sous-tribu des *Ferulinae* (MAKSYUTINA & KOLESNIKOV, 1962) et chez quelques *Umbelliferae* plus éloignées.

POLEMONIACEAE. — Le linaroside a été isolé de *Collomia grandiflora* Dougl. ex Hook., *Gilia laciniata* Ruiz & Pav. et *G. tricolor* Benth. Il n'avait pas encore été rencontré dans cette famille. Résultats négatifs avec 12 autres espèces des genres *Cobaea*, *Polemonium*, *Phlox* et *Gilia* mais des cristallisations minimales de flavonoïdes ont été observées.

SCROPHULARIACEAE. — Le linaroside a été isolé de *Scrophularia vernalis* L. Il avait déjà été rencontré chez *S. nodosa* L. (PLOUVIER, 1967a).

CAPRIFOLIACEAE. — Le diosmoside a été isolé de *Lonicera spinosa* Jacquem. var. *albertii* qui s'ajoute à 4 autres *Lonicera* où sa présence était signalée (PLOUVIER, 1975).

VALERIANACEAE. — Le diosmoside a été isolé de *Centranthus macrosiphon* Boiss. et le linaroside de *Fedia cornucopieae* (L.). Le diosmoside était déjà connu chez 3 autres *Centranthus* et dans les genres *Valeriana* et *Valerianella* (PLOUVIER, 1967b, 1978).

DIPSACACEAE. — Le diosmoside et le lutéoloside (I : R<sub>1</sub> = Gl, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = OH) ont été isolés de *Dipsacus fullonum* L. (Cardère). La swertiajaponine (II : R = OH) a été isolée de *Scabiosa ucranica* L., la swertisine (II : R = H) de *Dipsacus pilosus* L. (juin, 0,14 %). Ces deux C-glucosides découverts dans *Swertia japonica* L. (*Gentianaceae*) (KOMATSU & TOMIMORI, 1966), retrouvés dans des familles très diverses ont déjà été signalés, l'un chez 3 *Scabiosa* (PLOUVIER, 1970b, 1975), l'autre chez *S. atropurpurea* L. (ZEMTSOVA & BANDYUKOVA, 1978). Swertisine identifiée par méthodes spectrales.

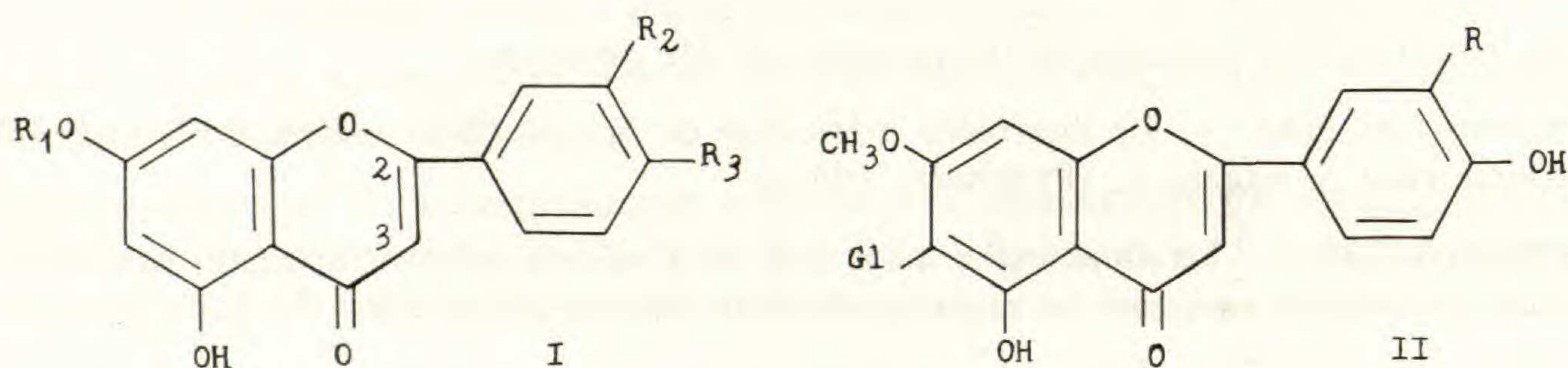
CAMPANULACEAE. — Le diosmoside a été isolé de *Campanula lactiflora* Bieb. (*C. celtidifolia* Boiss.), *Specularia pentagonia* (L.) A.DC. [*Legousia pentagonia* (L.) Thell. ; *Campanula pentagonia* L.], *S. speculum* (L.) A.DC. [*Legousia speculum* (L.) Chaix ; *Campanula speculum* L.], *S. perfoliata* A.DC. [*Triodanis perfoliata* (L.) Nieuwl.], *Trachelium caeruleum* L., *Lobelia syphilitica* L. (rdt très faible). Il avait déjà été signalé chez *Campanula pyramidalis* L. (PLOUVIER, 1970a), *C. patula* L. (TESLOV & ZAPESOCHNAYA, 1978), *Specularia falcata* A.DC. (PLOUVIER, 1978), *Lobelia erinus* L. et *L. X vedrariensis* Hort. (PLOUVIER, 1967b).

Le lutéoloside a été isolé de *Symphyandra pendula* A.DC. (octobre, 0,19 %) *Codonopsis thalictrifolia* Wall. et *Jasione perennis* Lam. (*J. pyrenaica* Sennen). Il avait déjà été signalé chez

*Campanula lactiflora* (DZHUMYRKO et al., 1970), *Symphyandra pendula* (DZHUMYRKO, 1975), *Codonopsis ovata* Benth. (PLOUVIER, 1978), *Jasione montana* L. (ZAPESOCHNAYA et al., 1972). Les résultats ont été négatifs avec 18 autres *Campanula* et 3 *Lobelia*.

COMPOSITAE. — La présence de linaroside dans le *Chrysanthemum arcticum* L. (PLOUVIER, 1966a), le *Cirsium oleraceum* Scop. (WAGNER et al., 1960) et quelques autres *Cirsium* m'a incité à le rechercher dans les plantes voisines des mêmes tribus. 32 espèces ont été examinées dans les genres *Santolina*, *Anthemis*, *Anacyclus*, *Achillea*, *Matricaria*, *Chrysanthemum*, *Tanacetum*, *Artemisia*, (*Anthemideae*), *Arctium*, *Cirsium*, *Onopordon*, *Cynara*, *Silybum*, *Saussurea*, *Jurinea*, *Serratula*, *Centaurea*, *Carthamus* (*Cardueae*). Le linaroside a été isolé d'une seule espèce, *Cirsium tuberosum* L. Des cristallisations minimales attribuées au lutéoloside ont été obtenues dans quelques cas.

Après défécation plombique, l'extrait d'*Achillea ageratum* L. a fourni l'agératriol, sesquiterpène germacranique déjà connu dans cette plante (GARANTI et al., 1972) ; il a été recherché sans résultat dans 8 *Anthemideae* voisines.



### DIOSMOSIDE, LINAROSIDE, HESPÉRIDOSIDE, LUTÉOLOSIDE : QUELQUES APPLICATIONS TAXINOMIQUES

Cette seconde partie résume et discute quelques applications de la répartition de ces 4 flavonosides ; elle utilise les résultats figurant ci-dessus et ceux de travaux antérieurs.

#### RÉPARTITION

DIOSMOSIDE. — Découvert en 1888 dans le *Barosma* (*Diosma*) *crenulata*, il semblait déjà différent de l'hespéridoside. Isolé du Persil en 1900 par VONGERICHTEN qui en donna la structure. Une méthode d'identification microchimique insuffisante utilisée dans des travaux anciens avait fait croire à la présence d'hespéridoside dans diverses plantes. Il s'agissait en réalité de diosmoside (OESTERLE & WANDER, 1925).

Jusqu'à maintenant, le diosmoside a été rencontré dans 21 familles de Dicotylédones (10 rangées dans les *Sympetalae*). D'après le nombre de genres à diosmoside, elles se classeraient comme suit : *Rutaceae* (10), *Umbelliferae* (7), *Labiatae* (5), *Campanulaceae* (5), *Scrophulariaceae* (3), *Valerianaceae* (3)...

LINAROSIDE. — Découvert en 1907 par KLOBB dans les fleurs de *Linaria vulgaris*.

Retrouvé en 1933 par YÜ dans le *Buddleja variabilis*. Rencontré dans 17 familles de Dicotylédones : *Labiatae* (7 genres), *Scrophulariaceae* (4), *Compositae* (3)... Douze familles sont communes avec celles à diosmoside ; huit d'entre elles montrent des cas où ces deux composés se trouvent dans les mêmes espèces ou dans des espèces ou genres voisins.

Peu souvent signalés dans la littérature, le diosmoside et le linaroside sont passés quelquefois inaperçus dans les recherches de flavonoïdes effectuées par les méthodes classiques.

**HESPÉRIDOSIDE.** — Obtenu dès 1828 par LEBRETON à partir de fruits de *Rutaceae*, d'après HILGER qui l'a isolé et décrit en 1876. Il est pourtant répandu chez les *Rutaceae* (5 genres), *Labiatae* (5), mais rencontré aussi dans 10 autres familles (2 ou 1) de Dicotylédones ; huit d'entre elles renferment des espèces à diosmoside et (ou) à linaroside, avec fréquentes coexistences ou présences dans des plantes voisines. En outre, l'hespéridoside a été signalé dans une *Araceae*, *Anthurium binotii* (BRUNSWIK, 1921).

**LUTÉOLOSIDE (cynaroside).** — Découvert en 1936 par NAKAMURA et al. dans les feuilles de *Digitalis purpurea*. Retrouvé en 1950 par HATTORI & MATSUDA dans *Humulus japonicus*. Il est beaucoup plus répandu que les 3 rutinosides précédents. Signalé par de nombreux auteurs dans 42 familles de Dicotylédones qui se classeraient comme suit : *Compositae* (54 genres), *Umbelliferae* (19), *Labiatae* (17), *Leguminosae* (13), *Scrophulariaceae* (9), *Campanulaceae* (6), *Verbenaceae* (5), *Caprifoliaceae* (4)... En outre, il a été décelé, parmi d'autres, dans certains genres de familles étudiées au point de vue taxinomique : *Oleaceae*, tous les genres connus examinés (HARBORNE & GREEN, 1980), *Compositae*, *Rosaceae* (KANETA et al., 1978, 1979).

Le lutéoloside a été rencontré dans 14 familles à diosmoside, 10 à linaroside, 9 à hespéridoside, avec nombreuses coexistences ou présences dans des plantes voisines. Sa répartition s'étend, en dehors des Dicotylédones, dans des taxa très divers :

— Monocotylédones : *Bromeliaceae*, taxinomie sur 61 espèces (WILLIAMS, 1978), *Liliaceae*, *Juncaceae*, *Gramineae*, *Palmae*, *Araceae*, *Lemnaceae*, *Cyperaceae* (1 à 3 genres).

— Gymnospermes : *Taxodium*, *Podocarpaceae*.

— Cryptogames : Fougères : *Pteris* (TANAKA et al., 1981) ; Mousses : *Bryum* (MARKHAM & GIVEN, 1988) ; Hépatiques : *Frullania* (MUES et al., 1983).

## CHIMIOTAXINOMIE

**SALICACEAE.** — Chez les *Salix*, la répartition sporadique du diosmoside s'ajoute à celle du syringoside (PLOUVIER, 1987) ; ces composés manquent chez les *Populus*. En outre, le lutéoloside a été décelé dans 42 espèces de *Salix* (sur 85) (SHELUTO et al., 1984), il est signalé chez un seul *Populus* (THIEME, 1969). Ainsi, malgré le salicoside commun qui les rapproche, les genres *Salix* et *Populus* se trouvent nettement différenciés.

**CALYCANTHACEAE.** — L'hespéridoside établit une liaison entre les *Calycanthus*, *Sinocalycanthus* et *Idiospermum*. Il apporte un argument contre la dénomination générique *Sinocalycanthus* pour le *C. chinensis* et la création de la famille monospécifique des *Idiospermaceae* pour le *C. australis* (BLAKE, 1972). La proche parenté de ces espèces est d'ailleurs confirmée par la présence de scyllitol et des mêmes coumarines.

RUTACEAE. — Les 10 genres à diosmoside sont disséminés dans les 3 sous-familles principales (*Rutoideae*, *Toddalioideae*, *Citroideae*) ; l'hespéridoside de *Flindersia* y ajoute les *Flindersioideae* ; il accompagne le diosmoside dans les *Zanthoxylum* et *Citrus*. Le linaroside et le lutéoloside sont peu courants. L'homogénéité de cette famille est déjà marquée par ses coumarines.

THYMELAEACEAE. — Chez les *Daphne*, la présence de linaroside et (ou) des 3 flavonosides voisins rapproche plusieurs espèces rangées dans les sections *Eudaphne* (4 sous-sections) et *Daphnanthes*. Ce résultat s'accorde avec l'homogénéité déjà établie par la présence constante de syringoside et des mêmes coumarines (daphnoside et isodaphnoside) dans 12 espèces représentant 3 sections (sur 5) : *Eudaphne*, *Daphnantes*, *Daphnanthoides* (PLOUVIER, 1985, 1987).

UMBELLIFERAE-APIOIDEAE. — Les 8 genres à diosmoside sont localisés dans 4 sous-tribus de 3 tribus (*Smyrnieae*, *Apiaceae*, *Peucedaneae*) (PLOUVIER, 1967a, 1969). Le lutéoloside étend sa répartition sporadique dans 5 tribus (sur 8), avec des genres communs (*Petroselinum*, *Peucedanum*, *Ferula*...) (SALEH et al., 1983). Une parenté particulière pourrait donc exister entre ces tribus qui sont déjà incluses dans la répartition sporadique des coumarines. Aucun des 4 flavonosides étudiés n'a été signalé chez les *Araliaceae* qui sont pourtant en relation phylétique avec les *Umbelliferae*.

LABIATAE. — Trente genres ont été cités par différents auteurs, pour renfermer au moins l'un des 4 flavonosides. Les 7 genres à diosmoside sont disséminés dans 3 sous-familles : *Stachyoideae* (la plus importante), *Ajugoideae* et *Rosmarinoideae*. Le linaroside et l'hespéridoside ont été seulement rencontrés chez les *Stachyoideae* dans 5 tribus sur 12. Le lutéoloside très répandu chez les *Stachyoideae* (7 tribus) existe aussi chez *Ajuga*, *Rosmarinus*, *Lavandula* et *Scutellaria*, 5 sous-familles sont donc représentées (sur 8).

Chez les *Verbenaceae*, l'hespéridoside de *Premna* et le lutéoloside de quelques genres pourraient marquer une analogie avec les *Labiatae*, ces deux familles à iridoïdes et à essences étant en liaison phylétique. Cependant, HUTCHINSON les sépare, plaçant les *Verbenaceae* avec les *Lignosae*, près de petites familles sans liaison chimique connue avec elles.

BUDDLEJACEAE. — Les 4 flavonosides y ont été rencontrés : linaroside majeur des *Buddleja* lutéoloside mineur, diosmoside de *B. alternifolia*, hespéridoside d'*Adenopleia* (PLOUVIER, 1975). Ils justifient la place de cette famille près des *Scrophulariaceae* (ENGLER) où ils sont très répandus. Cette ancienne sous-famille de *Loganiaceae* a été maintenue par HUTCHINSON près des *Loganiaceae* où les 4 flavonosides n'ont pas été signalés.

SCROPHULARIACEAE. — Le diosmoside et le linaroside ont seulement été rencontrés chez les *Scrophularioideae* (4 tribus sur 9) (PLOUVIER, 1978). Le lutéoloside s'y associe ; sa présence chez *Rhinanthus*, *Melampyrum*, *Odontites* et l'hespéridoside de *Digitalis* assurent la liaison entre les *Scrophularioideae* et les *Rhinanthoideae*. Le mannitol et les iridoïdes mettent également des points communs entre ces sous-familles. Le genre *Veronica* révèle son homogénéité par le lutéoloside décelé dans 13 espèces (FROLOVA & DZHUMYRKO, 1984).

DIPSACACEAE. — La présence de saponaroside et de diosmoside rapproche les *Dipsacus* et les *Scabiosa*, celle de swertiajaponine rapproche les *Cephalaria* et les *Scabiosa*, celle de

lutéoloside réunit ces 3 genres qui forment la tribu des *Dipsaceae*. Celle-ci se distingue nettement des *Morineae*. La swertisine de *Dipsacus pilosus* traduit ses affinités botaniques avec les *Scabiosa* (PLOUVIER, 1966a, b, 1970b).

CAPRIFOLIACEAE. — Les 4 flavonosides y ont été rencontrés. Le diosmoside rapproche les *Lonicera* et les *Abelia* ; le *Kolkwitzia* s'y associe par son linaroside. Le lutéoloside est largement répandu dans le sous-genre *Chamaecerasus* de *Lonicera* (avec hespéridoside dans quelques espèces) ; il en rapproche les *Leycesteria* (PLOUVIER, 1970a, 1975), *Symphoricarpos* et *Viburnum*. Une analogie très nette apparaît entre les *Lonicereae* et *Linnaeae*, les 3 autres tribus restant plus distinctes.

Les flavonosides étudiés (diosmoside en particulier) mettent un point commun entre les *Valerianaceae*, *Dipsacaceae* et *Caprifoliaceae*, familles à iridoïdes, riches en acide ursolique qu'ENGLER réunit dans l'ordre des Dipsacales. HUTCHINSON sépare les *Caprifoliaceae* qu'il place dans les *Lignosae* avec les *Araliales* : on notera la présence de composés valérianiques chez les *Viburnum*, l'absence des 4 flavonosides chez les *Araliales*.

CAMPANULACEAE. — La proche parenté des genres *Campanula* et *Specularia*, déjà établie par leur acétate de *myo*-inositol (non rencontré ailleurs) est confirmée par leur diosmoside. En outre, celui-ci les rapproche des *Trachelium* et *Phyteuma* (PLOUVIER, 1970a) ; le *Platycodon* s'y associe par son hespéridoside. Le lutéoloside parfois coexistant s'étend aux genres *Symphyan-dra*, *Codonopsis*, *Jasione*. Chez les *Campanula*, il est localisé dans la section *Finitimae* (DZHUMYRKO, 1985).

Le diosmoside des *Lobelia* marque une liaison entre les *Campanuloideae* et les *Lobelioideae*. HUTCHINSON a élevé cette dernière au rang de famille. Les *Campanulaceae*, proches des Dipsacales par leurs flavonosides, s'en distinguent par l'absence d'iridoïdes.

COMPOSITAE. — Le lutéoloside a été signalé, par de nombreux auteurs, dans plus de 50 genres disséminés dans les deux sous-familles, dans 10 tribus (sur 12) de *Tubuliflorae*. Il est surtout répandu chez les *Cardueae* (12 genres), *Anthemideae* (10), *Heliantheae* (6). On peut y voir une parenté particulière entre ces genres et ces tribus mais les répartitions plus clairsemées par ailleurs ne sont-elles pas dues à des recherches moins nombreuses ? Les rares genres à diosmoside et linaroside sont dans ces tribus, le *Sonchus* à linaroside dans les *Liguliflorae*. La répartition sporadique du lutéoloside est en accord avec celles du scyllitol et du *L-chiro*-inositol qui sont en faveur du monophylétisme de cette grande famille.

## DISCUSSION

Comme beaucoup d'autres métabolites, les 4 flavonosides examinés se rencontrent dans des espèces isolées ou des petits groupes d'espèces du même genre ou de genres voisins ; ils confirment alors leur proche parenté et définissent un caractère chimique issu d'un ancêtre commun. Il est rare de découvrir la présence du même flavonoside dans des groupes botaniques plus étendus. Au niveau des taxa supérieurs, les répartitions sont toujours sporadiques, de plus en plus clairsemées, les phylums se mélangent, les convergences se multiplient. Ainsi, le lutéoloside est trop disséminé chez les *Sympetaleae* pour dessiner des contours phylétiques ; au niveau des familles, il marque des analogies peu spécifiques qui demandent confirmation.

La superposition de répartitions sporadiques, justifiée par les analogies structurales et les

coexistences permet une meilleure délimitation des phylums. Ainsi, les 3 rutinosides se remplacent, le lutéoloside s'y ajoute, agrandissant le champ de leur répartition.

Les multiples possibilités de structure des flavonosides par la nature, le nombre et la position des substituants (sucres, hydroxyles, méthoxyles) laissent penser que chacun d'eux est biosynthétisé par un mécanisme précis à nombreux stades qui n'exclut pas la formation de structures voisines. Ces biosynthèses plus complexes que pour des molécules simples seraient moins stables donc plus vite transformées (ou supprimées) au cours de l'évolution. Il en résulte pour les flavonosides une aptitude à la différenciation des taxa inférieurs. Il existe cependant des composés courants et des répartitions étendues qui prouvent l'existence de structures préférentielles.

Des flavonosides majeurs différents rencontrés dans des espèces voisines traduisent en général une variation minime de métabolisme : ils maintiennent l'analogie par leur squelette flavonoïde et ses substituants inchangés.

Les exemples de différenciation par les flavonosides ne sont pas rares dans des groupes botaniques homogènes par leurs caractères botaniques et la présence d'autres métabolites. La tribu des *Kerrieae* (*Rosaceae*), très homogène par ses chromosomes, son sorbitol et son acide cyanhydrique distingue ses 3 genres : linaroside dans le *Neviusia*, pectolaroside dans le *Kerria*, rhodotyposide dans le *Rhodotypos* (PLOUVIER, 1966a, 1967a, 1970b). Le *Sophora viciifolia* renferme du diosmoside (PLOUVIER, 1966b), le *S. japonica* accumule du rutoside. Le genre *Tilia* très homogène par la présence constante de scyllitol et des mêmes coumarines groupe les espèces à diosmoside, linaroside et rhoïfoline (PLOUVIER, 1967b). Les *Fraxinus americana* et *F. pennsylvanica*, espèces très voisines et souvent confondues, se distinguent par le lutéoloside rencontré seulement dans la première (FITZGERALD & REINES, 1971). Le lutéoloside a été utilisé parmi d'autres dans plusieurs travaux de taxinomie infragénérique : *Chrysanthemum* (HARBORNE et al., 1970), *Teucrium*, sur 42 taxa (HARBORNE et al., 1986), *Onopordon*, *Carduus*, *Arnica*, *Vitex*, *Carex*...

Les résultats chimiotaxinomiques présentés ci-dessus ne concernent que 4 flavonosides, souvent majeurs et isolés, dont le choix a été dicté par la méthode d'extraction et leurs fréquentes coexistences. Ce sont des premières données, en attente de précisions qu'apporteraient la représentation de plus nombreux taxa et l'utilisation des composés mineurs. Les méthodes modernes les identifient sur des quantités très faibles de matériel et permettent l'examen de plus nombreuses espèces.

De plus, ces 4 flavonosides sont toujours accompagnés par d'autres : des composés très voisins tels que néodiosmoside, pectolaroside, naringoside, lutéoline-7 rutinoside, des hétérosides de flavonols courants (apigénine, acacétine, kaempférol, quercétol...), des flavonoïdes plus rares, donc plus spécifiques. La répartition de chacun d'eux — ou de plusieurs impliqués dans une même biogénèse — donnerait d'autres résultats à interpréter avec les premiers.

Chez les Dicotylédones, la répartition du diosmoside s'étend depuis les familles primitives (*Salicaceae*) jusqu'aux plus évoluées (*Compositae*). Le lutéoloside déjà présent chez les Hépatiques a été rencontré dans toutes les grandes divisions de la systématique. Les recherches à venir ne manqueront pas d'augmenter à la fois l'étendue et la densité de leur répartition. Ainsi, des mécanismes biogénétiques déjà existants chez les plantes inférieures sont restés les mêmes, n'ayant subi au cours de l'évolution, que des modifications secondaires, localisées et



réversibles. Certains taxa ont acquis le privilège de synthétiser en outre des flavonoïdes plus complexes. Cette uniformité métabolique constitue un argument en faveur d'une parenté entre toutes les espèces (au moins photosynthétiques) et de l'unité du monde végétal déjà apparue dans l'étude d'autres métabolites.

## BIBLIOGRAPHIE

- BLAKE, S. T., 1972. — *Contr. Queensland Herb.* 12.
- BRUNSWIK, H., 1921. — Über Hesperidinsphärite im lebenden Hautgewebe von *Anthurium binoti*. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* 39 : 208.
- CHARAUX, C. & RABATÉ, J., 1942. — Sur le complexe chloroformique des feuilles de Tremble. Salicylpopuloside et salicylsalicoside. *J. Pharm. Chim.*, 9<sup>e</sup> série, 2 : 289-303.
- DZHUMYRKO, S. F., 1975. — Flavonoids from plants of the genus *Symphandra*. *Chem. Abstr.* 83 : 203752.
- DZHUMYRKO, S. F., 1985. — Flavonoids from species of the genus *Campanula*. *Khim. Prir. Soedin* (4) : 565.
- DZHUMYRKO, S. F., OGANESYAN, E. T. & SHINKARENKO, A. L., 1970. — Luteolin-7 glucoside from *Campanula lactiflora*. *Chem. Abstr.* 72 : 90816.
- ENGLER, A., 1964. — *Syllabus der Pflanzenfamilien*. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Nikolassee.
- FITZGERALD C. H. & REINES, M., 1971. — Comparative study of the flavonoid content of *Fraxinus americana* and *F. pennsylvanica*. *Chem. Abstr.* 74 : 136472.
- FROLOVA, V. L. & DZHUMYRKO, S. F., 1984. — Flavonoids of some species of the *Scrophulariaceae* family. *Khim. Prir. Soedin* 5 : 655-656.
- GARANTI, L., MARCHESINI, A., PAGNONI, U. M. & TRAVE, R., 1972. — Ageratriol, a new sesquiterpene from *Achillea ageratum* L. *Tetrahedron Letters* 15 : 1397-1400.
- HARBORNE, J. B. & GREEN, P. S., 1980. — A chemotaxonomic survey of flavonoids in leaves of the *Oleaceae*. *Bot. J. Linn. Soc.* 81 : 155-167.
- HARBORNE, J. B., HEYWOOD, V. H. & SALEH, N. A. H., 1970. — Chemosystematics of the *Compositae* flavonoid patterns in the *Chrysanthemum* complex of the tribe *Anthemideae*. *Phytochemistry* 9 : 2011-2017.
- HARBORNE, J. B., TOMAS-BARBERAN, F. A., WILLIAMS, C. A. & GIL, M. I., 1986. — A chemotaxonomic study of flavonoids from European *Teucrium* species. *Phytochemistry* 25 : 2811-2816.
- HATTORI, S. & MATSUDA, H., 1950. — Luteolin glycoside in the leaves of *Humulus japonicus*. *Chem. Abstr.* 44 : 3214.
- HILGER, A., 1876. — Ueber Hesperidin. *Ber. Deutsch. Chem.* 9 : 26-31.
- HUTCHINSON, J., 1969. — *Evolution and Phylogeny of flowering plants*. Academic Press, London and New York.
- KANETA, M., HIKICHI, H., ENDO, S. & SUGIYAMA, N., 1978. — Identification of flavones in sixteen *Compositae* species. *Agric. Biol. Chem.* 42 : 475-477.
- KANETA, M., HIKICHI, H., ENDO, S. & SUGIYAMA, N., 1979. — Identification of flavones in nineteen *Rosaceae* species. *Agric. Biol. Chem.* 43 : 657-658.
- KLOBB, T., 1907. — Sur deux nouveaux glucosides, la linarine et la pectolinarine. *C. r. Acad. Sci., Paris* 145 : 331-334.
- KOMATSU, M. & TOMIMORI, T., 1966. — Studies on the constituents of *Swertia japonica*. Isolation and structure of new flavonoids, swertisin and swertiajaponin. *Tetrahedron Letters* : 1611-1617.

- MAKSYUTINA, N. P. & KOLESNIKOV, D. G., 1962. — Flavonoids of *Pastinaca sativa* fruit. *Chem. Abstr.* 56 : 15469.
- MARKHAM, K. R. & GIVEN, D. R., 1988. — The major flavonoids of an antarctic *Bryum*. *Phytochemistry* 27 : 2843-2845.
- MUES, R., STRASSNER, A. & ZINSMEISTER, H. D., 1983. — Unusual flavonoid glycosides for Jungermanniales detected in two *Frullania* species (*Hepaticae*). *Cryptogam. Bryol. Lichenol.* 4 : 111-127.
- NAKAMURA, H., OTA, T. & FUKUCHI, G., 1936. — The constituents of diuretic drugs. Flavonol glucoside of *Digitalis purpurea* L. *J. Pharm. Soc. Japan* 56 : 107-108.
- OESTERLE, O. A. & WANDER, G., 1925. — Uber das « Hesperidin » einiger Pflanzen. *Helv. Chim. Acta* 8 : 519-536.
- PARIS, M., 1967. — Contribution à l'étude biochimique de la Salicaire (*Lythrum salicaria* L., *Lythraceae*) et en particulier de ses polyphénols. Thèse Doct. Pharm. (Etat), Paris.
- PEROLD, G. W., ROSENBERG, M. E. K., HOWARD, A. S. & HUDDLE, P. A., 1979. — Metabolites of *Proteaceae*. Eximin (6-0-Benzoylarbutin) and the synthesis of Aryl Glycoside Esters. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* : 239-243.
- PLOUVIER, V., 1966a. — Recherche d'hétérosides flavoniques : kaempférol-3 rhamno-glucoside, myricitrin, linarine, saponarine. *C. r. Acad. Sci., Paris* 262, sér. D : 1368-1371.
- PLOUVIER, V., 1966b. — Recherche d'hétérosides flavoniques : lutéoline-7 glucoside, diosmine, hespéridine. *C. r. Acad. Sci., Paris*, 263, sér. D : 439-442.
- PLOUVIER, V., 1967a. — Sur un flavonolside isolé du *Rhodotypos kerrioides* S. et Z. (*Rosaceae*). Présence de narcissine, linarine, diosmine, dans diverses espèces. *C. r. Acad. Sci., Paris* 264, sér. D : 145-148.
- PLOUVIER, V., 1967b. — Recherche d'hétérosides flavoniques chez quelques *Fraxinus*, *Tilia* et plantes diverses : nouvelles espèces à rhoïfoline, linarine, diosmine, hespéridine, kaempféritrin. *C. r. Acad. Sci., Paris* 265, sér. D : 1647-1650.
- PLOUVIER, V., 1969. — Recherche d'hétérosides et de polyalcools chez quelques Ombelliflorées. *C. r. Acad. Sci., Paris* 268, sér. D : 86-88.
- PLOUVIER, V., 1970a. — Recherche d'hétérosides coumariniques (fraxoside et isofraxoside) et flavoniques chez quelques Campanulacées et Caprifoliacées. *C. r. Acad. Sci., Paris* 270, sér. D : 1526-1528.
- PLOUVIER, V., 1970b. — Structure d'hétérosides flavoniques par résonance magnétique nucléaire. Recherche de ces composés dans les genres *Centaurea*, *Kerria*, *Rhus* et *Scabiosa*. *C. r. Acad. Sci., Paris* 270, sér. D : 2710-2713.
- PLOUVIER, V., 1975. — Recherche d'hétérosides flavoniques dans divers groupes botaniques : le lutéoloside et le diosmoside des *Lonicera* (Caprifoliacées). *C. r. Acad. Sci., Paris* 281, sér. D : 751-754.
- PLOUVIER, V., 1978. — Recherche d'hétérosides flavoniques : schaftoside, diosmoside, lutéoloside, galutéoloside, alaternoside. *C. r. Acad. Sci., Paris* 287, sér. D : 567-570.
- PLOUVIER, V., 1985. — Recherche et répartition du syringoside, du calycanthoside et d'hétérosides coumariniques voisins dans quelques groupes botaniques. *C. r. Acad. Sci., Paris* 301, sér. III : 117-120.
- PLOUVIER, V., 1987. — Recherche et répartition du syringoside, de la skimmine, d'hétérosides coumariniques voisins et du loganoside dans quelques groupes botaniques. *C. r. Acad. Sci., Paris* 305, sér. III : 183-186.
- SALEH, N. A., EL-NEGOUMY, S. L., EL-HADIDI, M. & HOSNI, H. A., 1983. — Comparative study of the flavonoids of some local members of the *Umbelliferae*. *Phytochemistry* 22 : 1417-1420.
- SHELYUTO, V. L., SHRETER, A. I., USTYUZHANIN, A. A., GLYZIN, V. I. & SMIRNOVA, L. P., 1984. — Luteolin-7 glucoside in leaves of *Salix* species. *Rastit. Resur.* 20 : 236-244.

- TANAKA, N., MURAKAMI, T., SAIKI, Y., CHEN, C. M. & GOMEZ, P. L. D., 1981. — Chemical studies on the constituents of Costa Rica ferns. *Chem. Pharm. Bull.* 29 : 3455-3463.
- TESLOV, L. S. & ZAPESOCHNAYA, G. G., 1978. — Diosmin from *Campanula patula*. *Chem. Abstr.* 89 : 39442.
- THIEME, H., 1969. — Flavonoids of *Populus candicans* leaves (*Salicaceae*). *Pharmazie* 24 : 783-784.
- VONGERICHTEN, E., 1900. — Ueber Luteolinmethyläther als Spaltungsproduct eines neuen Glykosides der Petersilie. *Ber. Deutsch. Chem.* 33 : 2334-2342.
- WAGNER, H., HÖRHAMMER, L. & KIRCHNER, W., 1960. — Über weitere Vorkommen von Pectolarin und Linarin in Pflanzenreich. Über Compositen- u, Papilionaceenflavone. *Arch. Pharm.* 293 : 1053-1062.
- WILLIAMS, C. A., 1978. — The systematic implications of the complexity of leaf flavonoids in the *Bromeliaceae*. *Phytochemistry* 17 : 729-734.
- YÜ, H., 1933. — Contribution à l'étude chimique du *Buddleia*. Buddléoflavonolose. *Bull. Soc. Chim. biol.* 15 : 482-497.
- ZAPESOCHNAYA, G. G., NIKOLAEVA, V. G. & BAN'KOVSKII, A., 1972. — Flavonoids of *Jasione montana* and *Melittis sarmatika*. *Chem. Abstr.* 77 : 85634.
- ZEMTSOVA, G. N. & BANDYUKOVA, V. A., 1978. — C-Glycosides of *Dipsacaceae* species. *Chem. Abstr.* 88 : 60093.